

AN
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-000669
(43)Date of publication of application : 05.01.1990

(51)Int.Cl. C09C 3/06
C09D 11/02
C09D201/00

(21)Application number : 63-319246 (71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD
(22)Date of filing : 17.12.1988 (72)Inventor : SOMA TORU
ISHIDOYA MASAHIRO
NAKAMICHI TOSHIHIKO
TAKAI NAOE

(30)Priority

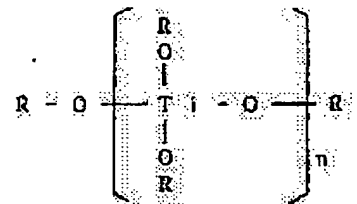
Priority number : 63 16657 Priority date : 27.01.1988 Priority country : JP

(54) COLORED METALLIC FLAKE PIGMENT, ITS PRODUCTION AND COATING, INK, COSMETIC AND PLASTIC MOLDING COMPOSITION CONTAINING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject pigment having a silky gloss and excelling in hiding power, weathering resistance and chemical resistance by hydrolyzing a hydrolyzable organic titanate in an organic medium in a specified pH range to coat the surfaces of metallic flakes with deposited TiO₂.

CONSTITUTION: A hydrolyzable titanate of the formula (wherein R is a 2-10 C alkyl, and n is 1-10), e.g., tetraisopropoxy-titanium, is hydrolyzed in an organic medium (e.g., isopropanol) in a pH range of 4-8 to coat the surfaces of metallic flakes [e.g., flakes of Ti, Al or bronze (desirably, flat flakes of a mean particle diameter of 1-100µm and a thickness of 0.01-20µm)]. Thus, a colored metallic flake pigment can be obtained, and this pigment can show various apparent colors by controlling the geometrical thickness of the coated TiO₂; has a high-quality silky gloss, and is excellent in hiding power, weathering resistance, chemical resistance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

USPS EXPRESS MAIL
EV 511 024 032 US
SEPTEMBER 30 2004

⑫ 公開特許公報(A) 平2-669

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

C 09 C 3/06
C 09 D 11/02
201/00PBT
PTF
PDC7038-4J
7038-4J
8215-4J

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全15頁)

⑮ 発明の名称 有彩色金属フレーク顔料及びその製造方法、並びにこの顔料を含有する塗料、インキ、化粧料、プラスチック成形組成物

⑯ 特 願 昭63-319246

⑰ 出 願 昭63(1988)12月17日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)1月27日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-16657

㉑ 発 明 者 相 馬 透 神奈川県横浜市戸塚区下倉田町473

㉒ 発 明 者 石 戸 谷 昌 洋 神奈川県横浜市戸塚区舞岡町3654-2 エミネンス戸塚204号

㉓ 発 明 者 中 道 敏 彦 神奈川県藤沢市鵠沼東2-1-912

㉔ 発 明 者 高 井 直 江 東京都練馬区桜台5-33-10

㉕ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

㉖ 代 理 人 弁理士 内 山 充

明 細 書

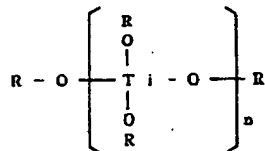
1. 発明の名称

有彩色金属フレーク顔料及びその製造方法、
並びにこの顔料を含有する塗料、インキ、
化粧料、プラスチック成形組成物

2. 特許請求の範囲

1 金属フレーク表面に、加水分解性有機チタネートを加水分解することにより、酸化チタンを金属フレーク表面に析出させ、被覆させて成る有彩色金属フレーク顔料。

1 金属フレーク表面に、一般式

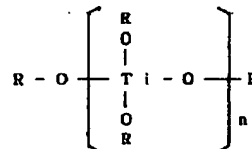


(式中のRは炭素数2～10のアルキル基、nは1～10の整数である)

で表される加水分解性有機チタネートを、有機媒体中で、pH4～8において加水分解することに

より、酸化チタンを金属フレーク表面に析出させ、被覆させて成る請求項1記載の有彩色金属フレーク顔料。

1 一般式



(式中のRは炭素数2～10のアルキル基、nは1～10の整数である)

で表される加水分解性有機チタネートを、有機媒体中で、pH4～8において加水分解することにより、酸化チタンを金属フレーク表面に析出させ、被覆することを特徴とする有彩色金属フレーク顔料の製造方法。

1 塗膜形成性成分に対し、請求項1又は2記載の有彩色金属フレーク顔料0.1～70重量%を含有することを特徴とする塗料組成物。

1 インキ被膜形成性成分に対し、請求項1又は2記載の有彩色金属フレーク顔料0.1～70重

量%を含有することを特徴とするインキ組成物。

6 組成物の重量に基づき、請求項1又は2記載の有色金属フレーク顔料0.1~50重量%を含有することを特徴とする化粧料組成物。

7 組成物の重量に基づき、請求項1又は2記載の有色金属フレーク顔料0.1~50重量%を含有することを特徴とするプラスチック成形組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規な有色金属フレーク顔料、及びその製造方法、並びにこの顔料を含有する塗料、インキ、化粧料及びプラスチック成形組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、金属フレーク表面に酸化チタン層を形成させて成る有色金属フレーク顔料、及びこのものを効率よく製造する方法、並びに該有色金属フレーク顔料を着色剤として用いた新規な意匠性を示す塗料組成物、インキ組成物、化粧料組成物及びプラスチック成形組成物に関するものである。

126468号公報)及びこの有色パール顔料を含有する塗料(特開昭61-225264号公報)、アルミニウムフレークを鉄などの金属の水和酸化物で被覆した着色アルミニウム顔料(特開昭51-150532号公報)などが提案されている。

しかしながら、前者の有色パール顔料は、従来のパール顔料に比べて高い隠ぺい性を有するものの、耐候性が十分でないことから、塗料などの分野で長期の耐候性を必要とする用途には使用しにくいという問題がある。一方、後者の着色アルミニウム顔料においても、耐候性は十分でなく、長期の耐候性が要求される塗料用顔料などとしては、必ずしも満足しうるものではない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような事情のもとで、従来の顔料では表現できない意匠性、すなわち、高級感のあるシルキーな光沢をもち、かつ隠ぺい性、耐候性、耐薬品性などに優れた顔料及びその製造方法、並びにこの顔料を用いた新たな意匠性を示す塗料

〔従来の技術〕

従来、塗料、インキ、化粧料、プラスチック成形品などの分野においては、意匠性をもたらす材料として、例えばアルミニウム、ブロンズなどの金属フレーク顔料、有機顔料、無機顔料、染料及びマイカなどに二酸化チタン被覆して成るパール顔料が使用されており、これらを単独あるいは組み合わせで使用し、種々の色彩、色調を調整している。

ところで、近年これらの分野では意匠の高級化及び個性化志向がみられ、上記の意匠材料では表現不可能な新たな意匠性が求められてきている。例えば、光の入射角及び視点の位置に応じて色彩が微妙に変化し、かつ従来の金属フレーク顔料のような高輝度感を抑えたシルキーな高級感のある意匠性を表現することが望まれている。

このような要望に対応して、これまでいくつかの新しい意匠材料が提案されている。例えば、マイカを低次の酸化チタン層と二酸化チタン層の2層で被覆した有色パール顔料(特開昭59-

組成物、インキ組成物、化粧料組成物及びプラスチック成形組成物を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、加水分解性有機チタネートの加水分解により、金属フレーク表面に酸化チタンを析出させ、被覆させて成る有色金属フレーク顔料が、高級感のあるシルキーな光沢をもつ意匠性を示すことを見出した。一般に、酸化チタンを他の物質に被覆する方法としては、有機チタニル(特公昭43-25844号公報)やチタン塩(特公昭49-3824号公報)などの無機酸塩を加水分解し、生成した酸化チタンを所望物質に被覆する方法が公知である。しかし、この方法は、チタン無機酸塩の加水分解を通常pH3以下の強酸性水溶液の雰囲気で行うために、この方法を金属フレークに適用すると金属フレークが溶解するという問題があった。

そこで、本発明者らは、出発物質として特定の

有機チタネートを用い、これを有機媒体中で、金属を溶解しないpH4~8の範囲で加水分解することにより、金属フレークが溶解することなく、その表面に酸化チタンを均質に被覆しうることを見出した。

さらに、前記の有色金属フレーク顔料を着色剤として用いた塗料組成物、インキ組成物、化粧品組成物及びプラスチック成形組成物は、光の入射角及び視点の位置に応じて色彩が微妙に変化し、かつ従来の金属フレーク顔料を用いた場合に比べて高輝度感を抑えたシルキーな高級感のある意匠性を示すことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、次の各項の発明よりなるものである。

(1) 金属フレーク表面に、加水分解性有機チタネートを加水分解することにより、酸化チタンを金属フレーク表面に析出させ、被覆させて成る有色金属フレーク顔料。

(2) 金属フレーク表面に、一般式

より、酸化チタンを金属フレーク表面に析出させ、被覆することを特徴とする有色金属フレーク顔料の製造方法。

(4) 塗膜形成性成分に対し、1項又は2項記載の有色金属フレーク顔料0.1~70重量%を含有することを特徴とする塗料組成物。

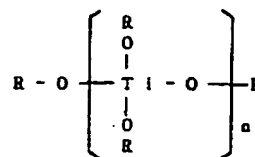
(5) インキ被膜形成性成分に対し、1項又は2項記載の有色金属フレーク顔料0.1~70重量%を含有することを特徴とするインキ組成物。

(6) 組成物の重量に基づき、1項又は2項記載の有色金属フレーク顔料0.1~50重量%を含有することを特徴とする化粧品組成物。

(7) 組成物の重量に基づき、1項又は2項記載の有色金属フレーク顔料0.1~50重量%を含有することを特徴とするプラスチック成形組成物。

以下、本発明を詳細に説明する。

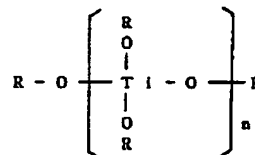
本発明で用いられる金属フレークとしては、例えばアルミニウム、チタン、ブロンズ、ステンレス、スズ、鉄などの金属のフレークが挙げられる。



(式中のRは炭素数2~10のアルキル基、nは1~10の整数である)

で表される加水分解性有機チタネートを、有機媒体中で、pH4~8において加水分解することにより、酸化チタンを金属フレーク表面に析出させ、被覆させて成る1項記載の有色金属フレーク顔料。

(3) 一般式



(式中のRは炭素数2~10のアルキル基、nは1~10の整数である)

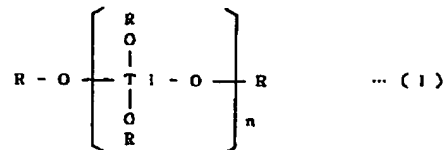
で表される加水分解性有機チタネートを、有機媒体中で、pH4~8において加水分解することに

これらの金属フレークは、平均粒径が1~100μmの範囲にあり、かつ厚さが0.01~20μmの範囲にある偏平状のものが好ましい。このような偏平状の金属フレークであれば特に制限はなく、一般に市販されているものを使用することができるし、また、その表面をカップリング剤などで処理したものを使用することができる。

該金属フレークの平均粒径が1μm未満では粒子個々の光の反射面積が小さくて、偏平状金属フレーク顔料としての特徴が十分に発揮されないし、100μmを超えると粒子が大きすぎて塗料組成物、インキ組成物、化粧品組成物、プラスチック成形組成物などに含有させた場合、貯蔵中に沈降分離しやすく、また、塗料組成物やインキ組成物などにおいては、塗装や印刷などの作業性に劣るようになり、好ましくない。一方、該粒子の厚さが0.01μm未満では金属フレーク自体の物理的強度が低いし、20μmを超えると平均粒径との兼ね合いから偏平顔料としての特徴を失い、かつ塗装などの作業性に劣るようになり、好ましく

ない。

本発明の有色金属フレーク顔料は、前記金属フレーク表面に、加水分解性有機チタネートの加水分解により酸化チタンを析出させ、被覆させたものであって、本発明方法に従えば、一般式



(式中のR及びnは前記と同じ意味をもつ)

で表される有機チタネートを、有機媒体中でpH 4~8において加水分解することにより、酸化チタンを金属フレーク表面に析出させ被覆することによって製造することができる。

前記一般式(1)で表される有機チタネートとしては、例えばテトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラ-n-ペントキシチタン、テトラ-n-ヘキソキシチタン、テトラ-n-ヘプトキシチタン、テトラ-n-オクト

キシチタンなど及びこれら有機チタネートの10

モル以下の縮合体が挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また必要に応じてチタン以外の金属、例えばアルミニウム、ジルコニウム、鉄、スズ、銅などのアルコキシドを前記有機チタネートと併用することもできる。

また、有機媒体としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノールなどの炭素数1~6の低級一価アルコール、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、これらの溶媒は、有機チタネートの良溶媒であって、前記有機チタネートの加水分解反応を均一に進行させて、金属フレーク表面に、均質な酸化チタン層を被覆させることができる。また、必要に応じて、該有機チタネートが完全に溶解するのを根

中にある有機チタネートが0.001~1モル、好ましくは0.005~0.5モルの割合で含まれることが望ましい。この有機チタネートの濃度が0.001モル/l未満では溶媒量が多すぎて実用的でないし、1モル/lを超えると加水分解により生じた酸化チタン粒子の粒径が大きくなって、均質な被覆層が得られにくくなり、好ましくない。

また、pHは4~8の範囲にあることが必要で、このpHが4未満又は8を超える場合には金属フレークが溶解又は腐食するおそれがある。

加水分解反応温度は、通常15~80℃の範囲で選ばれる。この温度が15℃未満では有機チタネートの加水分解速度が遅く、反応時間が長くなりすぎて実用的でないし、80℃を超えると加水分解で生じた酸化チタン粒子の粒径が大きくなって均質な被覆層が得られにくくなり、好ましくない。

さらに、有機チタネートを加水分解するのに要する水は、有機チタネート1モル当たり、2モル以上が必要で、2モル未満では該有機チタネート

なわない範囲で、前記有機媒体と他の有機媒体とを併用することもできる。

次に、本発明の有色金属フレーク顔料の製造方法の好適な1例について説明すると、まず、前記有機媒体中に適当量の金属フレークを懸濁させたのち、この懸濁液に水を加え、次いで所要量の有機チタネート又は有機チタネートと有機媒体との混合液を滴下して、pH 4~8の範囲で該有機チタネートを加水分解させ、該金属フレーク表面を酸化チタンで被覆させる。また、逆に有機チタネートを金属フレークの懸濁液中に溶解し、次いで、水又は水と有機媒体を滴下して該有機チタネートを加水分解させてもよいが、前者の方法の方が有利である。次に、このようにして表面が酸化チタンで被覆された金属フレークを、ろ過や遠心分離などの公知の手段を用いて分離回収したのち、チッ素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼成して、本発明の有色金属フレーク顔料を得る。

前記有機チタネートの加水分解反応における有機チタネートの濃度としては、非水系媒体1l

中に該有機チタネートが0.001~1モル、好ましくは0.005~0.5モルの割合で含まれることが望ましい。この有機チタネートの濃度が0.001モル/l未満では溶媒量が多すぎて実用的でないし、1モル/lを超えると加水分解により生じた酸化チタン粒子の粒径が大きくなって、均質な被覆層が得られにくくなり、好ましくない。

は完全に加水分解されない。一方、有機チタネートの供給速度は、金属フレーク 1 m^2 に対して、 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ モル/分の範囲内にあることが好ましい。この供給速度が、 1.0×10^{-7} モル/分より遅いと反応時間が長くなりすぎて実用的でないし、 1.0×10^{-4} モル/分より速いと酸化チタンの生成速度が速くなりすぎて、金属フレークに被覆せずに媒体中に遊離する酸化チタンの量が多くなり、好ましくない。

また、本発明においては、金属フレークを懸濁した非水系媒体中に有機チタネートを溶解し、これに水を滴下し有色金属フレーク顔料を得る方法を用いてもよいが、この場合、水の供給速度は、有機チタネート 1 モルに対して、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0$ モル/分の範囲で選ぶのが有利である。この供給速度が 1.0×10^{-3} モル/分未満では反応時間が長すぎて実用的でないし、 1.0 モル/分を超えると前記と同様に遊離の酸化チタンの量が多くなり、好ましくない。

本発明の有色金属フレーク顔料は、このよう

第 1 表の関係は、基材に用いる金属フレークとしてアルミニウム、チタン、ステンレス、スズ、鉄などのフレークを用いる場合には、その金属種によらず、ほぼ一定の外観色を呈するが、ブロンズフレークを用いた場合、やや黄色味を帯びた色を呈する。

(以下余白)

にして、金属フレークの表面を酸化チタンで均質に被覆したのち、これを分離回収し、次いで不活性ガス雰囲気中で焼成することによって得られるが、この際の焼成温度は、通常 200°C 以上、好ましくは 300°C 以上で、かつ使用する金属フレークの融点未満の範囲で選ばれる。この焼成温度が 200°C で未満では被覆された酸化チタンがチタンの水和物の状態で残り、得られる顔料は耐水性に劣るものになるおそれがあるし、金属フレークの融点以上では、金属フレークが溶融して、顔料としての形状を維持できない。

本発明の有色金属フレーク顔料は、前記製造方法により被覆される酸化チタンの幾何学的厚さを変化させることにより、種々の外観色を呈するようになる。これは光の干渉によるものであって、第 1 表に、酸化チタンの幾何学的厚さと光の干渉による有色金属フレーク顔料の外観色との関係を示す。なお、この表は 1 例であり、数表に示す幾何学的厚さの範囲を逸脱しても光の干渉により発色する。

第 1 表

酸化チタンの幾何学的厚さ	外観色
400～900 Å	金
900～1100 Å	赤
1100～1350 Å	青
1350～1550 Å	緑

次に、本発明の塗料組成物について説明する。

該塗料組成物は、着色剤として、前記の有色金属フレーク顔料を、塗膜形成性成分に対して $0.1 \sim 70$ 重量%の範囲で含有するものである。該塗膜形成性成分については特に制限はなく、従来塗料に慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。この塗膜形成性成分としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル/セルローズアセテートブチレート（以下、CABと略記する）混合樹脂、

CABグラフト化アクリル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ変性アルキド樹脂、フェノール樹脂などの合成樹脂、あるいは種々の天然樹脂やセルロース誘導体などが挙げられる。これらの塗膜形成性成分は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また必要に応じてメラミン樹脂、イソシアネート化合物、ブロック化イソシアネート化合物、ポリアミン化合物などの硬化剤と組み合わせて用いてもよい。

本発明の塗料組成物においては、前記有彩色金属フレーク顔料を、塗膜形成性成分に対し0.1～70重量%の範囲で含有させることが必要であり、この量が0.1重量%未満では所望の意匠性が得られにくいし、70重量%を超えると塗装作業性や物性が劣るようになり、実用的でなくなる。本発明の塗料組成物においては、さらに意匠性を高める目的で、必要に応じて、通常塗料に使用されている着色顔料を該有彩色金属フレーク顔料と併用することもできる。

ロエチレンなどの塩素系化合物、グリコールモノエチルエーテル、グリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、グリコールモノメチルエーテルアセテート、グリコールモノエチルエーテルアセテートなどのグリコールモノエーテルモノエステル類などを挙げることができる。

本発明の塗料組成物は、それぞれの形態に応じ、従来塗料組成物の調製に慣用されている方法に従って調製することができる。また、本発明の塗料組成物が適用される被塗装物の材質については特に制限はなく、例えば金属、木材、プラスチック、ガラス、セラミックスなど、いずれの材質のものにも塗装することができるし、また塗装方法についても特に制限はなく、用途に応じて、例えばエアースプレー塗装、エアレス塗装、静電塗装、ロールコーター塗装などの方法の中から適宜選択して用いられる。さらに、塗装工程も1コート塗装や2コート塗装など、目的に応じた工程をとることができる。

次に、本発明のインキ組成物について説明する。

本発明の塗料組成物には、前記の塗膜形成性成分、有彩色金属フレーク顔料及び必要に応じて用いられる着色顔料以外に、従来塗料に慣用されている他の添加成分、例えば表面調整剤、光安定剤、酸化防止剤など所望に応じ添加することができる。

さらに、本発明の塗料組成物は、溶液型、水溶性型、粉体型、あるいはエマルジョン型のいずれの形態もとることができるし、また、造膜方法については常温乾燥型、焼付型、紫外線あるいは電子線硬化型などのいずれの手法も用いることができる。

前記溶液型塗料組成物において用いられる溶剤については特に制限はなく、従来溶液型塗料に慣用されている溶剤、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、オレフィン類、シクロオレフィン類、ナフサ類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジメチレンクロリド、トリク

本発明のインキ組成物は、着色剤として前記有彩色金属フレーク顔料を、インキ被膜形成性成分に対し、0.1～70重量%の範囲で含有するものである。該被膜形成性成分については特に制限はなく、従来インキに慣用されているものの中から任意なものを選択して用いることができる。この被膜形成性成分としては、例えばフェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などの合成樹脂、あるいはロジン、ギルソナイトなどの天然樹脂やセルロース誘導体、及びあまに油、しなきり油、大豆油などの油類などが挙げられる。これらの被膜形成性成分は、使用目的に応じて2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明のインキ組成物においては、前記有彩色金属フレーク顔料を、インキ被膜形成性成分に対し0.1～70重量%の範囲で含有させることが必要であり、この量が0.1重量%未満では所望の意匠性が得られにくいし、70重量%を超える

と印刷作業性に劣り実用的でなくなる。本発明の組成物においては、さらに意匠性を高める目的が必要に応じて、通常インキに使用されている着色顔料を該有彩色金属フレーク顔料と併用することもできる。

本発明のインキ組成物には、前記被膜形成性成分、有彩色金属フレーク顔料及び必要に応じて用いられる着色顔料以外に、従来インキに慣用されている、ワックス、可塑剤、分散剤などの添加剤を所望に応じて添加することができる。

さらに、本発明のインキ組成物は、溶剤型、水増型、エマルジョン型のいずれの形態もとることができる。

前記溶剤型インキ組成物において用いられる溶剤については特に制限はなく、従来溶剤型インキに用いられている溶剤、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、オレフィン類、シクロオレフィン類、ナフサ類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノープタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブ

に慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。このような成分としては、例えば、アマン油、ヒマワリ油、大豆油、オリーブ油、ヒマシ油、椿油、卵黄油、タートル油などの油脂類、マッコウ鯨油、ミツロウ、鯨ロウ、ラノリン、カルナウバロウ、モンタンロウ、キャンデリラロウなどのロウ類、パラフィン系炭化水素類、ステアリン酸、オレイン酸などの脂肪酸及びその誘導体、ラウリルアルコール、ステアシルアルコール、ラノリンアルコール、水添ラノリンアルコール、ヘキシルデカノールなどの高級アルコール類などが挙げられる。

本発明の化粧料組成物においては、前記有彩色金属フレーク顔料を、該組成物の重量に基づき0.1~50重量%、好ましくは0.5~30重量%の範囲で含有させることが必要である。この含有量が0.1重量%未満では本発明の目的とする意匠性が得られないし、50重量%を超えると曇りにくくなるなどの問題が生じる。本発明の化粧料組成物においては、さらに意匠性を高める目的

チルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジメチレンクロリド、トリクロロエチレンなどの塩素系化合物、グリコールモノエチルエーテル、グリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、グリコールモノノチルエーテルアセテート、グリコールモノエチルエーテルアセテートなどのグリコールモノエーテルモノエステル類などを挙げることができる。

本発明のインキ組成物は、それぞれの形態に応じて従来インキ組成物の調製に慣用されている方法に従って調製することができる。また、印刷方法も、従来顔料系インキに適用されている方法で行うことができる。

次に、本発明の化粧料組成物について説明する。

本発明の化粧料組成物は、着色剤として前記有彩色金属フレーク顔料を、該組成物の重量に基づき0.5~50重量%の割合で含有するものである。本発明の化粧料組成物における着色成分以外の成分については、特に制限はなく、従来化粧料

で、必要に応じ、通常化粧料に使用されている着色顔料を、該有彩色金属フレーク顔料と併用することもできる。

この化粧料組成物は、通常化粧品業界において用いられている方法に従って調製することができる。また、該化粧料組成物は、主としてルージュ、アイシャドウ、あるいはマニキュアなどのメイクアップ化粧料、ファンデーションとして用いられ、これらは液状クリーム、ペースト、パウダーケーキ又はスティックタイプのいずれのタイプの化粧品としても利用できる。

次に、本発明のプラスチック成形組成物について説明する。

本発明のプラスチック成形組成物は、着色剤として前記有彩色金属フレーク顔料を、該組成物の重量に基づき0.1~50重量%の割合で含有するものである。本発明のプラスチック成形組成物において、成形物を形成する樹脂成分については特に制限はなく、従来プラスチック成形物に慣用されているものの中から任意に選択して使用する

ことができる。このような樹脂成分としては、例えばポリ塩化ビニル樹脂、可塑化ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ABS樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。

本発明のプラスチック成形組成物においては、前記有彩色金属フレーク顔料を、該組成物の重量に基づき0.1～50重量%の範囲で含有することが必要である。この含有量が0.1重量%未満では本発明の目的とする意匠性が得られにくいし、50重量%を超えるとプラスチックの成形作業性が低下する傾向が生じる。

また、本発明のプラスチック成形組成物には、意匠性をさらに高める目的で、通常プラスチック成形物に慣用されている顔料を、前記有彩色金属フレーク顔料とともに配合してもよいし、さらに、必要に応じて、通常プラスチック成形物に用いられている各種の充てん剤や添加剤を配合することもできる。

ンフレーク1m²に対し、 4.9×10^{-4} mol/minである。

滴下終了後さらに1時間25℃で攪拌したのち、ろ別し、得られた顔料をアルゴンガス雰囲気中で温度350℃において1時間加熱して、焼成した。

得られた有彩色金属フレーク顔料は、青色を呈し金属フレーク顔料のような輝度感が少なく、シルキーな光沢を示すものであった。結果を第2表に示す。

実施例2～10

第2表に示すように、金属フレークの種類と量、有機チタネートの種類と量及び製造条件を変え、実施例1と同様にして、有彩色金属フレーク顔料を製造した。得られた有彩色金属フレーク顔料の色調を第2表に示す。

(以下余白)

該プラスチック成形組成物は、通常プラスチック成形物の製造に用いられている方法、例えば押出し成形や射出成形などの方法によって製造することができる。

〔実施例〕

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

アセトンで4回洗浄したチタン金属フレーク (ALPASTE-62-1175、東洋アルミニウム(株)製、商品名) 3.9gを、イソプロピルアルコール68.9gと水2.2gの混合液に懸濁させた。この際、懸濁液のpHは5であった。この懸濁液を25℃の温度で攪拌しながら、これに有機チタネート〔テトライソプロポキシチタン、日本資通(株)製、商品名A-1〕3.4gとイソプロピルアルコール21.6gとの混合液を5時間で滴下した。

この際の有機チタネートの供給速度は、チタ

第 2 表 - 1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
使用割合 (重量%)	金属フレーク	Ti ⁽¹⁾	3.9	0.5	4.6	-	-
		Al ⁽²⁾	-	-	-	3.4	0.7
		ブロンズ ⁽³⁾	-	-	-	-	-
		ステンレス ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-
	有機チタネートA-1 ⁽⁵⁾		3.4	3.4	3.4	2.7	2.6
	有機チタネートB-1 ⁽⁶⁾		-	-	-	-	-
	有機チタネートB-10 ⁽⁷⁾		-	-	-	-	-
	水		2.2	2.1	2.2	1.7	1.7
	イソプロピルアルコール		90.5	88.0	89.8	92.2	95.0
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
製造条件	有機チタネート濃度 (mol/l)		0.1	0.1	0.1	0.08	0.08
	pH		5	4	5	5	5
	加水分解温度 (℃)		25	25	50	40	25
	有機チタネート供給速度(mol/min・m ²)		4.9×10 ⁻⁴	8.8×10 ⁻⁵	1.73×10 ⁻³	2.1×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁴
	有機チタネートに対する水の割合(mol比)		10	10	10	10	10
	生成物の焼成温度 (℃)		350	350	350	350	350
	有彩色金属フレーク原料の色調		青	金	赤紫	金	青

第 2 表 - 2

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
使用割合 (重量%)	金属フレーク	Ti ¹⁾	-	-	6.5	30.7	-
		Al ²⁾	-	-	-	-	3.4
		ブロンズ ³⁾	3.9	-	-	-	-
		ステンレス ⁴⁾	-	2.0	-	-	-
	有機チタネートA-1 ⁵⁾		3.4	2.8	-	-	-
	有機チタネートB-1 ⁶⁾		-	-	4.1	-	-
	有機チタネートB-10 ⁷⁾		-	-	-	17.2	2.9
	水		2.2	1.8	2.1	6.7	1.2
	イソプロピルアルコール		90.5	93.4	87.3	45.4	92.5
	合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
製造条件	有機チタネート濃度 (mol/l)		0.1	0.08	0.1	0.1	0.1
	pH		5	5	5	5	5
	加水分解温度 (℃)		25	25	50	50	70
	有機チタネート供給速度(mol/min・m ²)		2.3×10 ⁻³	1.3×10 ⁻³	6.17×10 ⁻³	8.36×10 ⁻³	6.1×10 ⁻³
	有機チタネートに対する水の割合(mol比)		10	10	10	48	10
	生成物の焼成温度 (℃)		350	350	350	350	350
有彩色金属フレーク原料の色調			緑	青	金	赤紫	青

注

- 1) ALPASTE-62-1175
(東洋アルミニウム(株)、商品名、
平均粒径20 μm 厚さ1 μm)
- 2) ALPASTE-1810YL
(東洋アルミニウム(株)、商品名、
平均粒径20 μm 厚さ0.4 μm)
- 3) BRONZE POWDER JS-11303-G1657
(東洋アルミニウム(株)、商品名、
平均粒径25 μm 厚さ1 μm)
- 4) SPエース SUS304
(川鉄テクノロジー(株)、商品名、
平均粒径30 μm 厚さ0.5 μm)
- 5) A-1 (日本曹達(株)、商品名、
テトライソプロポキシチタン)
- 6) B-1 (日本曹達(株)、商品名、
テトラ-n-ブトキシチタン)
- 7) B-10 (日本曹達(株)、商品名、
テトラ-n-ブトキシチタンの10量体)

第3表に示すように、金属フレークの種類と量、有機チタネートの種類と量及び製造条件を変え、実施例11と同様にして有彩色金属フレーク顔料を製造した。得られた有彩色金属フレーク顔料の色調を第3表に示す。

(以下余白)

実施例11

アセトンで4回洗浄したチタン金属フレーク (ALPASTE-62-1175 東洋アルミニウム(株)製、商品名) 3.9gを、有機チタネート (テトライソプロポキシチタン、日本曹達(株)製、商品名A-1) 3.4gとイソプロピルアルコール 68.9gとの混合溶液に懸濁させた。

この実施例で使用した有機チタネートの濃度は、0.1 mol/lであり、系内のpHは5であった。

この懸濁液を温度25℃において攪拌しながら、これに水2.2gとイソプロピルアルコール 21.6gとの混合液を、5時間で滴下した。

滴下終了後さらに1時間室温で攪拌したのち、ろ別し、得られた顔料をアルゴンガス雰囲気中で温度350℃において1時間加熱して、焼成した。

得られた有彩色金属フレーク顔料は、青色を呈し金属フレーク顔料のような輝度感が少なく、シルキーな光沢を示すものであった。結果を第3表に示す。

実施例12~20

第 3 表 - 1

			実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
使用割合 (重量%)	金属フレーク	Ti 1)	3.9	6.5	4.6	-	-
		Al 2)	-	-	-	3.4	0.7
		ブロンズ 3)	-	-	-	-	-
		ステンレス 4)	-	-	-	-	-
	有機チタネート A-1 5)		3.4	3.4	3.4	2.7	2.6
	有機チタネート B-1 6)		-	-	-	-	-
	有機チタネート B-10 7)		-	-	-	-	-
	水		2.2	2.1	2.2	1.7	1.7
	イソプロピルアルコール		90.5	88.0	89.8	92.2	95.0
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
製造条件	有機チタネート濃度 (mol/l)		0.1	0.1	0.1	0.08	0.08
	pH		5	4	5	5	5
	加水分解温度 (℃)		25	25	50	40	25
	水の供給速度 (mol/min)		3.3×10^{-1}	3.3×10^{-2}	3.3×10^{-2}	3.3×10^{-1}	1.7×10^{-1}
	有機チタネートに対する水の割合(mol比)		10	10	10	10	10
	生成物の焼成温度 (℃)		350	350	350	350	350
有彩色金属フレーク顔料の色調			青	金	赤紫	金	青

第 3 表 - 2

			実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
使用割合 (重量%)	金属フレーク	Ti ¹⁾	-	-	6.5	3.9	30.7
		Al ²⁾	-	-	-	-	-
		ブロンズ ³⁾	3.9	-	-	-	-
		ステンレス ⁴⁾	-	2	-	-	-
	有機チタネート A-1 ⁵⁾		3.4	2.8	-	-	-
	有機チタネート B-1 ⁶⁾		-	-	4.1	4.1	-
	有機チタネート B-10 ⁷⁾		-	-	-	-	17.2
	水		2.2	1.8	2.1	2.2	6.7
	イソプロピルアルコール		90.5	93.4	87.3	89.8	45.4
	合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
製造条件	有機チタネート濃度 (mol/L)		0.1	0.08	0.1	0.1	0.1
	pH		5	5	5	5	5
	加水分解温度 (℃)		25	25	50	50	25
	水の供給速度 (mol/min)		8.3×10^{-2}	1.7×10^{-1}	3.3×10^{-1}	3.3×10^{-1}	8.1×10^{-1}
	有機チタネートに対する水の割合(mol比)		10	10	10	10	10
	生成物の焼成温度 (℃)		350	350	350	350	350
	有彩色金属フレーク顔料の色調		緑	青	金	青	赤紫

注

- 1) ALPASTE-62-1175
(東洋アルミニウム(株)、商品名、
平均粒径 $20\mu\text{m}$ 厚さ $1\mu\text{m}$)
- 2) ALPASTE-1810YL
(東洋アルミニウム(株)、商品名、
平均粒径 $20\mu\text{m}$ 厚さ $0.4\mu\text{m}$)
- 3) IRONIE POWDER IS-11303-G1657
(東洋アルミニウム(株)、商品名、
平均粒径 $25\mu\text{m}$ 厚さ $1\mu\text{m}$)
- 4) SPエース SUS304
(川鉄テクノロジー(株)、商品名、
平均粒径 $30\mu\text{m}$ 厚さ $0.5\mu\text{m}$)
- 5) A-1 (日本曹達(株)、商品名、
テトライソプロポキシチタン)
- 6) B-1 (日本曹達(株)、商品名、
テトラ-n-ブトキシチタン)
- 7) B-10 (日本曹達(株)、商品名、
テトラ-n-ブトキシチタンの10量体)

顔料及び基材として使用した金属フレークそれぞれ2gずつを試験管に取り、これに1N-HClを30ml入れ超音波で分散させたのち、24時間静置させ、耐酸性を求めた。その結果を第4表に示す。

(以下余白)

比較例

本発明の比較例として、硫酸チタニルを加水分解して、金属フレークに酸化チタン被覆して顔料を製造した。

ここで用いた製造方法は、パール顔料を製造する際に一般に行われている方法であり、特公開43-25644号公報に記載された方法に準じて行った。

すなわち、アセトンで4回洗浄したTi金属フレーク19.7gを、硫酸チタニル(硫酸チタニルの2水塩、TiO₂量30重量%、帝國化工(株)製、商品名T-M結晶)10.3gと水70.0gの木酢液に懸濁させ、次いでこの懸濁液を急速に加熱沸騰させ、約2.5時間連続沸騰を維持したのち、水洗いした。しかし、この方法ではTi金属フレークは、pHが3以下の強酸性雰囲気下のために完全に溶解してしまい顔料としての形状を維持できなかった。

参考例

実施例1-20で得られた有色金属フレーク

第 4 表

	耐酸性		耐酸性
実施例 1	○	実施例 13	○
実施例 2	○	実施例 14	○
実施例 3	△	実施例 15	○
実施例 4	△	実施例 16	○
実施例 5	○	実施例 17	○
実施例 6	○	実施例 18	○
実施例 7	○	実施例 19	○
実施例 8	○	実施例 20	○
実施例 9	○	チタンフレーク	×
実施例 10	○	ブロンズフレーク	×
実施例 11	○	アルミフレーク	×
実施例 12	○	ステンレスフレーク	×

注 ○…24時間後変化なく良好

△…わずかに溶解

×…ほぼ完全に溶解

以上、実施例1~20で得られた顔料は基材の金属フレックにより多少色調が異なるが、従来の金属フレック顔料に比べ、高い色相と彩度をもたら、かつ金属フレック顔料のような高輝度感を有さないシルキーな光沢を示した。また、耐酸性も金属フレック単体よりも本発明の有色金属フレック顔料の方が優れている。

次に、塗料組成物の実施例を示す。

実施例21

アクリル樹脂（アクリディクA-47-712、商品名、大日本インキ化学工業（株）製、固形分50重量%）73.3g、メラミン樹脂（サイメル303、商品名、三井東圧化学（株）製）15.7g、実施例1の有色金属フレック顔料10.4g、PTSA（p-トルエンスルホン酸）0.3g及び紫外線吸収剤（チスビン900、商品名、日本チバガイギ（株）製）0.3gをディゾルバーで30分間混合したのち、シンナー（トルエン70重量%、酢酸イソブチル20重量%、イソブタノール10重量%）でフォードカップ#4の粘度が15秒に

なるように希釈し、本発明のベースコート塗料を調製した。一方、アクリル樹脂（アクリディクA-44-179商品名、大日本インキ化学工業（株）製、固形分50重量%）81.9g、サイメル303 17.5g、PTSA 0.3g及びチスビン900、0.3gをディゾルバーで30分間混合し、次いでシンナー〔ソルベッソ#100（エッソ化学（株）製、商品名）90重量%、ブタノール10重量%〕で、フォードカップ#4の粘度が25秒になるように希釈し、クリアーコート塗料を調製した。

次に、得られたベースコート塗料を、下地塗料を塗装した塗板に乾燥膜厚が15 μ mになるようにエアースプレー塗装し、25℃で15分間放置したのち、クリアーコート塗料を乾燥膜厚が25 μ mになるようにエアースプレー塗装した。この塗板を25℃で15分間放置したのち、140℃で30分焼付け乾燥させ完成塗膜を得た。得られた塗膜はシルキーな光沢のある青色を呈した。

実施例22

アルキド樹脂〔バーノックDE-140-70、商品名、大日本インキ化学工業（株）製、固形分70重量%〕60.2g及び実施例3の赤紫色の有色金属フレック顔料26.3gをディゾルバーで30分間混合したのち、これに、イソシアネート化合物〔バーノックDN-950、商品名、大日本インキ化学工業（株）製、固形分75重量%〕22.5gを加え、シンナー（キシレン10重量%、ソルベッソ#100 90重量%）でフォードカップ#4の粘度が25秒となるように調整し、塗料を得た。

次いで、この塗料を下地塗料を塗装した塗板に乾燥膜厚が35 μ mになるようにエアースプレー塗装したのち、80℃で30分焼付けして完成塗膜を得た。得られた塗膜は、シルキーな光沢のある赤紫色を呈した。

実施例23

アクリル樹脂（バラロイドWR-97、商品名、ローム・アンド・ハース社製、固形分70重量%）69.5gをトリエタノールアミン2.7gで中和し

たのち、これにメラミン樹脂（サイメル303、前出）20.8g及び実施例4の有色金属フレック顔料7.0gを混合し、ディゾルバーで10分間攪拌し、次いで水でフォードカップ#4の粘度が20秒となるように調整し、水溶性型ベースコート塗料を得た。

次に、このベースコート塗料を、下地塗料を塗装した塗板に、エアースプレーで乾燥膜厚が15 μ mになるように塗装したのち、50℃で10分間セッチングし、160℃で30分間焼付けた。次いで、この塗板に実施例23のクリアー塗料を、エアースプレーで乾燥膜厚が25 μ mになるように塗装したのち、140℃で30分間焼付けし、完成塗膜を得た。

得られた塗膜はシルキーな光沢のある金色を呈した。

次に、本発明のインキ組成物の実施例を示す。

実施例24

下記の成分から成る配合物を調製し、ディゾルバーで30分間混合し、本発明のインキを得た。

実施例4の有色金属フレーク顔料

	10重量%
硫酸バリウム	20重量%
アクリル樹脂	
(レジンQR-1074、固形分75重量%、 ロームアンドハース社製) 44.8重量%	
メラミン樹脂	
(サイメル303、固形分100重量%、 前出)	
キシレン	3.2重量%
セロソルブアセテート	7.6重量%

次いでこのインキを用い、ブリキ板にスクリーン印刷法で印刷を行った。得られた印刷物は、シルキーな光沢のある金色を呈した。

実施例25

下記の成分から成る配合物を調製し、ディゾルバーで30分間混合して、インキ組成物Aを得た。

組成物Aの成分組成

実施例5の有色金属フレーク顔料

	20重量%
タルク	32重量%
ジンクステアレート	10.0重量%
有色金属フレーク顔料	52.5重量%
流動パラフィン	5.0重量%
グリセリンモノステアレート	0.3重量%
香料	0.2重量%

得られた粉末系アイシャドウは、シルキーな光沢のある青色を呈した。

実施例27

実施例6の有色金属フレーク顔料を下記の配合で混合し、クリーム状ファンデーションを得た。

タルク	15.0重量%
セリサイト	7.0重量%
二酸化チタン	5.0重量%
有色金属フレーク顔料	3.0重量%
流動パラフィン	1.5重量%
エチレングリコール	2.0重量%
エチルアルコール	15.0重量%
水	38.0重量%

ポリエステル樹脂 4.8重量%

[ディスモーフエン670、

住友バイエル(株)製]

硫酸バリウム	20重量%
触媒(ジブチルチンジラウレート)	

0.1重量%

キシレン 3.6重量%

セロソルブアセテート 8.3重量%

この組成物A100重量部に、組成物Bである硬化剤[コロネートSH(ヘキサメチレンジイソシアネートの誘導体)、日本ポリウレタン工業(株)製、商品名]40.4重量部を配合してインキを得た。

このインキを用い、スクリーン印刷法で、ブリキ板にスクリーン印刷したのち、120℃で20分間焼付けた。得られた印刷物は、シルキーな光沢のある青色を呈した。

次に、本発明の化粧料組成物の実施例を示す。

実施例26

実施例5の有色金属フレーク顔料を下記の配

香料、防腐剤	適量
--------	----

得られたクリーム状ファンデーションは、シルキーな光沢のある青色を呈し、従来のものにない新規な意匠性を示した。

次に、本発明のプラスチック成形組成物の実施例を示す。

実施例28

下記の成分から成る配合物を調製し、ディゾルバーで5分間混合した。

実施例5の有色金属フレーク顔料

3.8重量%

ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン- スチレン樹脂)	96.2重量%
----------------------------------	---------

次いで、この混合物を押出し成形機に投入し、プラスチック成形物を得た。得られた成形物は、シルキーな光沢のある青色を呈した。

[発明の効果]

本発明の有色金属フレーク顔料は、被覆される酸化チタンの幾何学的厚みを調整することにより種々の外観色を示し、かつ、基材に金属フレー

クを用いているので、アルミニウムやブロンズなどの金属フレーク顔料と同等の高い隠ぺい力を有する。

この有彩色金属フレーク顔料は、光の入射角及び視点の位置に応じて色彩が微妙に変化し、かつ金属フレーク顔料のような高輝度感とは異なり、高級感溢れるシルキーな意匠性を示し、従来の顔料では表現できない新鋭な意匠性を示すものである。

また、本発明の有彩色金属フレーク顔料は、金属フレーク表面を化学的に不活性な酸化チタン層で被覆しているため性能的にも優れ、金属フレーク自体に比べ、耐化学薬品性、耐水性に優れる。そのため、この顔料は、従来アルミニウムフレーク顔料などでは、困難であった水系メタリック塗料などへも応用することができる。

さらに、この有彩色金属フレーク顔料を着色剤として含有する塗料、インキ、化粧料、プラスチック成形組成物は、従来の顔料を用いて表現することが困難であったシルキーな高輝感溢れる意

匠性を示す。


特許出願人 日本油脂株式会社

代理人 内山 充

手続補正書

平成 1 年 4 月 6 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第319246号 
2. 発明の名称 有彩色金属フレーク顔料及びその製造方法、並びにこの顔料を含有する塗料、インキ、化粧料、プラスチック成形組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

名 称 日本油脂株式会社


代表者 岡本 甲子男

4. 代理人

〒101

住 所 東京都千代田区神田淡路町2丁目4番地

カンダウィングハタノ3階 電話 03(314)7811

氏 名 (7535) 弁理士 内 山 充 

5. 補正命令の日付

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

①明細書第40ページ第4表

実施例15、耐酸性の欄

「O」を「△」に訂正する。

②明細書第40ページ第4表

実施例16、耐酸性の欄

「O」を「△」に訂正する。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.